

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-284812

(43)Date of publication of application : 03.10.2002

(51)Int.Cl.

C08F 6/08

C08F 22/40

(21)Application number : 2001-089513

(71)Applicant : TORAY IND INC

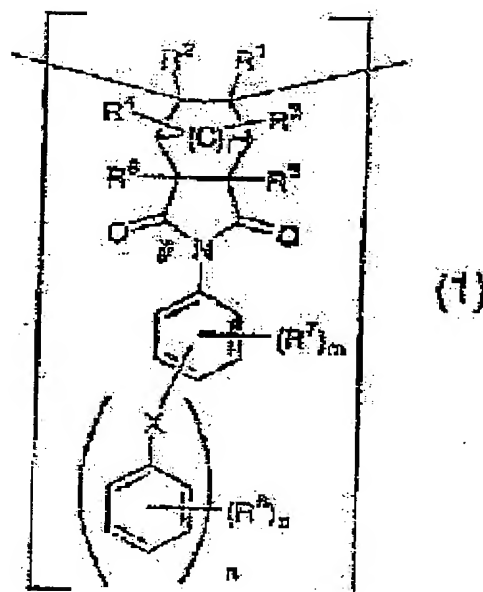
(22)Date of filing : 27.03.2001

(72)Inventor : FUJIWARA TAKENORI  
SUGIMOTO KAZUNORI  
MORI YOICHI

## (54) PRODUCTION METHOD FOR POLYMER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a resin with low-permittivity and refractive index.

SOLUTION: The production method for a polymer is characterized in that a polymer represented by formula (1) (wherein I is 1-2; m and n are each an integer of 0-5 provided  $m+n \geq 1$ ; X is a direct bond, O, S, CH<sub>2</sub>, CO, SO or SO<sub>2</sub>; R<sub>1</sub> to R<sub>4</sub> are each H, CH<sub>3</sub>S, F, CF<sub>3</sub>, a 1-10C alkyl or a 6-20C aryl; R<sub>5</sub> and R<sub>6</sub> are each H or a 1-10C alkyl; and R<sub>7</sub> and R<sub>8</sub> are each H, CH<sub>3</sub>, OCH<sub>3</sub>, F, CF<sub>3</sub>, OCF<sub>3</sub>, a 1-10C alkyl or a 6-20C aryl) and prepared by the polymerization in the presence of a metal catalyst is reacted with a hydrosilane compound and/or hydrogen and then the metal catalyst is removed.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2002-284812  
(P2002-284812A)

(43) 公開日 平成14年10月3日 (2002. 10. 3)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

C 0 8 F 6/08  
22/40

識別記号

F I

C 0 8 F 6/08  
22/40

データベース\*(参考)

4 J 1 0 0

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願2001-89513(P2001-89513)

(22) 出願日 平成13年3月27日 (2001. 3. 27)

(71) 出願人 000003159

東レ株式会社  
東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

(72) 発明者 藤原 健典  
滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株  
式会社滋賀事業場内

(72) 発明者 杉本 和則  
滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株  
式会社滋賀事業場内

(72) 発明者 森 与一  
滋賀県大津市大平2-10-24

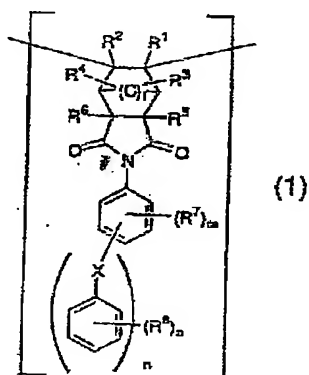
Fターム(参考) 4J100 AM42P BA04P BA14P BA53P  
BA55P BA58P BB18P BC43P  
CA01 GA02 GA22

(54) 【発明の名称】 ポリマーの製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 低誘電率低屈折率樹脂を提供する。

【解決手段】 金属触媒を用いて重合した下記一般式  
(1) で示されるポリマーに、ヒドロシラン化合物およ  
び/または水素を反応させ、金属触媒を除去することを  
特徴とするポリマーの製造方法。



(一般式 (1) において、I は 1 ~ 2、m、n、o は 0 ~ 5 の整数を示し、m + n ≥ 1 を満たす整数である。X

は直接結合、または O、S、CH<sub>2</sub>、CO、SO、SO<sub>2</sub> を示す。R<sup>1</sup> ~ R<sup>4</sup> は H、CH<sub>3</sub>、F、CF<sub>3</sub>、炭素数 1 ~ 10 のアルキル基もしくは、炭素数 6 ~ 20 のアリール基のいずれかを示し、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup> は H、または炭素数 1 ~ 10 のアルキル基を示し、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup> は H、CH<sub>3</sub>、OCH<sub>3</sub>、F、CF<sub>3</sub>、OCF<sub>3</sub>、炭素数 1 ~ 10 のアルキル基もしくは、炭素数 6 ~ 20 のアリール基のいずれかを示す。)

## 【特許請求の範囲】

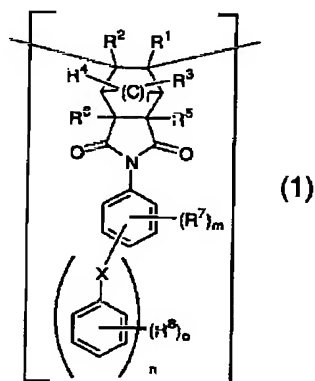
【請求項1】金属触媒を用いて重合したポリマーであって、ヒドロシラン化合物および／または水素を反応させ、金属触媒を除去することを特徴とするポリマーの製造方法。

【請求項2】ヒドロシラン化合物および／または水素を反応させた後のポリマーに含まれる金属量が0.1重量％以下であることを特徴とする請求項1記載のポリマー。

【請求項3】金属触媒を用いて重合したポリマーがノルボルネンおよび／またはその誘導体からなるポリマーであることを特徴とする請求項1記載のポリマー。

【請求項4】請求項1記載のポリマーが一般式(1)で表される構造の繰り返し単位を含むことを特徴とするポリ(脂環式オレフィン)組成物。

## 【化1】



(一般式(1)において、1は1～2、m、n、oは0～5の整数を示し、 $m+n \geq 1$ を満たす整数である。Xは直接結合、またはO、S、 $\text{CH}_2$ 、CO、SO、 $\text{SO}_2$ を示す。 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ はH、 $\text{CH}_3$ 、F、 $\text{CF}_3$ 、炭素数1～10のアルキル基もしくは、炭素数6～20のアリール基のいずれかを示し、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$ はH、または炭素数1～10のアルキル基を示し、 $\text{R}^7$ 、 $\text{R}^8$ はH、 $\text{CH}_3$ 、 $\text{OC}_6\text{H}_5$ 、F、 $\text{CF}_3$ 、 $\text{OCF}_3$ 、炭素数1～10のアルキル基もしくは、炭素数6～20のアリール基のいずれかを示す。)

【請求項5】請求項3記載のポリマーの重量平均分子量が500～500000であることを特徴とするポリ(脂環式オレフィン)組成物。

【請求項6】請求項3記載のポリマーの $\text{R}^7$ 、 $\text{R}^8$ の少なくとも1つが $\text{CF}_3$ であることを特徴とするポリ(脂環式オレフィン)組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ノルボルネンやその誘導体、ビシクロ[2.2.2]オクテンおよび／またはそれらの誘導体からなるポリマーの製造方法に関するものであり、重合触媒として用いた金属触媒を除去し、

かつ耐熱性を向上させる方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】大規模集積回路(LSI)は、微細加工技術の進歩を反映して高集積化、多機能化、高性能化の一途をたどっている。その結果、回路抵抗や配線間のコンデンサー容量(以下、それぞれ「寄生抵抗」、「寄生容量」という)が増大して、消費電力が増大するだけでなく、信号の遅延時間も増大して、デバイスの信号スピードが低下する大きな要因となっている。そのため、寄生抵抗や寄生容量を下げるのが求められており、その解決策の一つとして、配線の周辺を低誘電率の層間絶縁膜で被うことにより、寄生容量を下げて、デバイス的高速化に対応しようとしている。具体的には、従来の層間絶縁膜に用いられている酸化ケイ素膜を、より誘電率の小さい有機膜に替える試みがなされている。しかし、層間絶縁膜には、低誘電性ととともに、実装基板製造時の薄膜形成工程や、チップ接続、ピン付け等の後工程に耐えられる優れた耐熱性を有することが必要である。代表的な低誘電性有機材料としてポリテトラフルオロエチレン等のフッ素樹脂が知られているが、この樹脂の場合耐熱性が不十分である。また、耐熱性の有機材料が知られているが、従来のポリイミド、エポキシ樹脂、シリコン樹脂等の誘電率は3.0～4.0程度であり、低誘電性の面で満足できない。また、従来のポリイミドは誘電率の異方性が大きく、配線間方向と配線層間方向で誘電率が異なるという問題がある。また、ノルボルネン系ポリマー(Macromolecules, 29, 2755-2763, 1996; Macromol. Chem. Phys. 200, 338-347, 1999)が知られており、耐熱性が高いことを報告しているが、層間絶縁膜として必要とされる耐熱性と低誘電性を満たしていない。従来、ノルボルネン系ポリマーは金属触媒を用いて重合を行うが、重合したポリマー中に金属触媒が残留したままであると、ポリマーの性能、特に耐熱性を損なう可能性がある。

【0003】一方、Macromol. Chem. Phys. 197, 3435-3453, 1996では、 $\text{NaBH}_4$ 、活性アルミナ、 $\text{HCl}$ 、 $\text{HBr}$ を用いてポリマー中の残留触媒量を除去することができると報告されているが、これらの方法では、層間絶縁膜として必要とされる耐熱性が十分でない。すなわち、耐熱性と低誘電性、誘電率の等方性を同時に兼ね備えた絶縁材料は、未だ見出されていないのが現状である。また、光通信関係、特に光導波路のクラッド材には低屈折率、低複屈折率であることが期待されている。さらに、安定な物性値を保つには、吸水率が小さいことが必要である。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、金属触媒の除去を容易にしたポリマーの製造方法で、なかでも耐熱性と低誘電性、低屈折性、誘電率の等方性(低複屈折率)を同時に兼ね備えた絶縁材料として有用なノルボル

ネンやその誘導体、ビスクロ〔2. 2. 2〕オクテンおよび／またはそれらの誘導体からなるポリマーの製造方法を提供することにある。

#### 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、金属触媒を用いて重合したポリマーであって、ヒドロシラン化合物を反応させ、金属触媒を除去することを特徴とするポリマーの製造方法であり、なかでも金属触媒を用いて重合したポリマーがノルボルネンおよび／またはそれらの誘導体からなるポリマーであることを特徴とするポリマーである。

#### 【0006】

【発明の実施の形態】本発明について、詳細に説明する。発明者らは、金属触媒を用いて重合したポリマーの金属触媒を除去するにあたり、ヒドロシラン化合物および／または水素を反応させる方法を新たに見いだした。本発明の方法は金属触媒を用いて重合したポリマーであれば、特に限定されるものではなく、ポリノルボルネン系、ポリ〔ビスクロ〔2. 2. 2〕オクテン〕系、ポリ〔3, 5-エポキシ-1, 2, 3, 6-テトラヒドロフタリク酸無水物〕系、ポリ〔マレイミド〕系、ポリ〔無水マレイン酸〕系等の環状オレフィン、ポリ〔スチルベン〕、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリブタジエン等があげられるが、なかでもノルボルネンおよび／またはそれらの誘導体、またはビスクロ〔2. 2. 2〕オクテンおよび／またはそれらの誘導体等の環状オレフィンの重合体が好ましい。

【0007】さらにポリマー中に含まれる金属量を0. 1重量%以下にすることで、耐熱性が高いポリマーが得られることを見いだした。より好ましくは0. 02重量%以下、さらに好ましくは0. 01重量%以下である。0. 1重量%より大きいと、ポリマーの性能とりわけ耐熱性が低下してしまう。

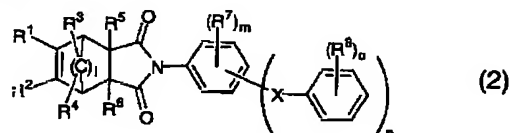
【0008】前記金属触媒を用いて行われるノルボルネンおよびその誘導体の重合は、例えば、ビニル付加重合反応がある。この重合の反応温度は、0～250℃であり、好ましくは室温～150℃である。反応圧力は特に限定されず、通常、常圧で実施することができる。また、反応時間は、通常、0. 5～120時間であり、好ましくは0. 5～48時間である。重合溶媒を用いる時の好ましい具体例としては、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、ヘプタノン等のケトン類、1, 2-ジクロロエタン、クロロホルム、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類、1, 2-ジメトキシエタン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールエチルメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、1, 3-ジオキサン、1, 4-ジオキサン等のエーテル類、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトア

ミド、ジメチルスルホキシド、N-メチル-2-ピロリドン、スルホラン等の非プロトン性極性溶媒等を挙げることができる。また、これらの有機溶媒は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。用いる金属触媒は、通常、第4属あるいは第10属遷移金属触媒であり、その具体例としては、 $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$ /メチルアルミノキサン(MAO)、 $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$ /メチルイソブチルアルミノキサン、 $\text{PdCl}_2$ /MAO、 $\text{Ni}(\text{acac})_2$ /MAO、 $\text{Ni}(\text{acac})_2$ /EtAlCl<sub>2</sub>、 $\text{Ni}(\text{acac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ /EtAlCl<sub>2</sub>、 $\text{Ni}(\text{acac})_2$ /TiCl<sub>4</sub>、 $\text{Ni}(\text{acac})_2$ /BF<sub>3</sub>·Et<sub>2</sub>O、 $\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ /AlCl<sub>3</sub>、 $\text{Pd}(\text{acac})_2$ /EtAlCl<sub>2</sub>、 $\text{PdCl}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2$ /EtAlCl<sub>2</sub>、 $\text{PdCl}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2$ /TiCl<sub>4</sub>、 $\text{PdCl}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2$ /BF<sub>3</sub>·Et<sub>2</sub>Oの組み合わせた触媒系、 $[(\eta^3\text{-allyl})\text{PdX}]$ (X=BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, SbF<sub>6</sub><sup>-</sup>, AsF<sub>6</sub><sup>-</sup>, PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>)で表されるアリルPdイオン錯体、CpTiCl<sub>3</sub>、CpTiCl<sub>3</sub>のシクロペンタジエニル基にエーテル基を有するハーフタタノセン、CpTiCl<sub>3</sub>のシクロペンタジエニル基にエステル基を有するハーフタタノセン等を挙げることができるがこれに限定されない。触媒の濃度は、通常、反応原料に対して、0. 01～10モル%、好ましくは、0. 1～5モル%である。また、反応は触媒の失活を抑えるため、不活性ガス下で行うのが好ましい。

【0009】本発明において、特に、ポリ〔脂環式オレフィン〕が高い耐熱性を有し、かつ低誘電率であることから好ましい。このポリ〔脂環式オレフィン〕は、一般式(2)で表される不飽和基含有脂環式イミド化合物を、前記金属触媒を用いてビニル付加重合することにより得られる。モノマーである不飽和基含有脂環式イミド化合物は、一般式(3)で表される不飽和基含有脂環式酸無水物と一般式(4)で表される芳香族アミン化合物の反応により得ることができる。また、一般式(3)で表される不飽和基含有脂環式酸無水物のビニル付加重合後に、一般式(4)で表される芳香族アミン化合物と反応させることにより得ることもできる。

#### 【0010】

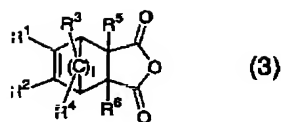
##### 【化2】



【0011】一般式(2)において、lは1～2、m、n、oは0～5の整数を示し、m+n≥1を満たす整数である。Xは直接結合、またはO、S、CH<sub>2</sub>、CO、SO、SO<sub>2</sub>を示す。R<sup>1</sup>～R<sup>4</sup>はH、CH<sub>3</sub>、F、CF<sub>3</sub>、炭素数1～10のアルキル基もしくは、炭素数6～20のアリール基のいずれかを示し、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>はH、または炭素数1～10のアルキル基を示し、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>はH、CH<sub>3</sub>、OCH<sub>3</sub>、F、CF<sub>3</sub>、OCF<sub>3</sub>、炭素数1～10のアルキル基もしくは、炭素数6～20のアリール基のいずれかを示す。

#### 【0012】

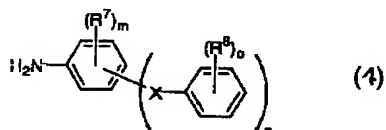
## 【化3】



【0013】一般式(3)において、1は1～2の整数を示す。R<sup>1</sup>～R<sup>4</sup>はH、F、CF<sub>3</sub>、炭素数1～10のアルキル基もしくは、炭素数6～20のアリール基のいずれかを示し、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>はH、または炭素数1～10のアルキル基を示す。）

【0014】

## 【化4】



【0015】一般式(4)において、m、n、oは0～5の整数を示し、m+n≥1を満たす整数である。Xは直接結合、またはO、S、CH<sub>2</sub>、CO、SO、SO<sub>2</sub>を示す。R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>はH、CH<sub>3</sub>、OCH<sub>3</sub>、F、CF<sub>3</sub>、OCH<sub>3</sub>、CF<sub>3</sub>、炭素数1～10のアルキル基もしくは、炭素数6～20のアリール基のいずれかを示す。）

用いられる酸無水物の具体例としては、ビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボン酸無水物、2,3-ジメチルービスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボン酸無水物、7-フルオロ-ビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボン酸無水物、7,7-ジフルオロ-ビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボン酸無水物、5,6-ジフルオロ-ビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボン酸無水物、5,6,7,7-テトラフルオロ-ビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボン酸無水物、7-トリフルオロメチルービスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボン酸無水物、7,7-ビス(トリフルオロメチル)-ビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボン酸無水物、5,6-ビス(トリフルオロメチル)-ビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボン酸無水物、5,6,7,7-テトラキス(トリフルオロメチル)-ビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボン酸無水物、7-メチルービスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボン酸無水物、7,7-ジメチルービスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボン酸無水物、5,6-ジメチルービスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボン酸無水物、5,6,7,7-テトラメチルービスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボン酸無水物、7-エチルービスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボン

酸無水物、7,7-ジエチルービスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボン酸無水物、5,6-ジエチルービスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボン酸無水物、5,6,7,7-テトラエチルービスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボン酸無水物、7-シクロヘキシル-ビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボン酸無水物、7,7-ジシクロヘキシル-ビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボン酸無水物、7-フェニルービスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボン酸無水物、7,7-ジフェニルービスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボン酸無水物、7-メチルー7-フェニルービスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボン酸無水物、5,6-ジフルオロ-7,7-ジフェニルービスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボン酸無水物、5,6-ジメチルー7,7-ジフェニルービスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボン酸無水物、5,6-ビス(トリフルオロメチル)-7,7-ジフェニルービスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボン酸無水物、ビスクロ[2.2.2]オクト-5-エン-2,3-ジカルボン酸無水物、ビスクロ[2.2.2]オクト-5-エン-2,3-ジカルボン酸無水物、7,8-ジフルオロ-ビスクロ[2.2.2]オクト-5-エン-2,3-ジカルボン酸無水物、7,7,8,8-テトラフルオロ-ビスクロ[2.2.2]オクト-5-エン-2,3-ジカルボン酸無水物、5,6-ジフルオロ-ビスクロ[2.2.2]オクト-5-エン-2,3-ジカルボン酸無水物、5,6,7,7,8,8-ヘキサフルオロ-ビスクロ[2.2.2]オクト-5-エン-2,3-ジカルボン酸無水物、7,8-ビス(トリフルオロメチル)-ビスクロ[2.2.2]オクト-5-エン-2,3-ジカルボン酸無水物、7,7,8,8-テトラキス(トリフルオロメチル)-ビスクロ[2.2.2]オクト-5-エン-2,3-ジカルボン酸無水物、5,6-ビス(トリフルオロメチル)-ビスクロ[2.2.2]オクト-5-エン-2,3-ジカルボン酸無水物、5,6,7,7,8,8-ヘキサキス(トリフルオロメチル)-ビスクロ[2.2.2]オクト-5-エン-2,3-ジカルボン酸無水物、7,8-ジメチルービスクロ[2.2.2]オクト-5-エン-2,3-ジカルボン酸無水物、7,7,8,8-テトラメチルービスクロ[2.2.2]オクト-5-エン-2,3-ジカルボン酸無水物、5,6-ジメチルービスクロ[2.2.2]オクト-5-エン-2,3-ジカルボン酸無水物、5,6,7,7,8,8-ヘキサメチルービスクロ[2.2.2]オクト-5-エン-2,3-ジカルボン酸無水物、7,8-ジエチルービスクロ[2.2.2]オクト-5-エン-2,3-ジカルボン



[illegible]

(トリフルオロメチル)フェニルスルホニル]アニリン、2, 6-ビス[3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニルスルホニル]アニリン、3, 5-ビス[3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニルスルホニル]アニリン、2, 4, 6-トリス[3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニルスルホニル]アニリン、2-フルオロ-4-[3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニルスルホニル]アニリン、3-フルオロ-4-[3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニルスルホニル]アニリン、2, 5-ジフルオロ-4-[3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニルスルホニル]アニリン、2, 6-ジフルオロ-4-[3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニルスルホニル]アニリン、3, 5-ジフルオロ-4-[3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニルスルホニル]アニリン、2-トリフルオロメチル-4-[3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニルスルホニル]アニリン、3-トリフルオロメチル-4-[3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニルスルホニル]アニリン、2, 5-ビス(トリフルオロメチル)-4-[3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニルスルホニル]アニリン、2, 6-ビス(トリフルオロメチル)-4-[3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニルスルホニル]アニリン、3, 5-ビス(トリフルオロメチル)-4-[3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニルスルホニル]アニリン、等を挙げることができるがこれに限定されない。

【0017】また、本発明の不飽和基含有脂環式イミドは、他の不飽和基含有化合物と共重合しても良い。

【0018】以上のような重合反応により、前記一般式(1)で表される繰返し単位を含有するポリ(脂環式オレフィン)を得ることができる。このようにして得られたポリ(脂環式オレフィン)をポリマー溶液とし、これにヒドロシラン化合物を滴下および/または水素雰囲気下中で攪拌すると、ポリマー末端の金属触媒及びポリマー中に含有している金属触媒と反応して金属が析出する。これを濾過で取り除くことで、金属触媒をポリマーから除去することができる。また、この処理を行ったポリマーの末端には、シリル基や水素が導入されるので、耐熱性が向上する。

【0019】本発明で用いる好ましいヒドロシラン化合物としては、トリクロロシラン、トリエチルシラン、ジエチルメチルシラン、ジメチルフェニルシラン、1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、トリエトキシシラン、エトキシジメチルシラン、ジメトキシメチルシラン、トリメトキシシラン、2, 4, 6, 8-テトラメチルシクロテトラシロキサン、ハイドロジェンシルセスキオキサン等があげられるがこれらに限定されない。また、これら2種類以上を組み合わせることもできる。本発明のポリマーにヒドロシラン化合物および/または水素と反応する際の溶媒としては、テトラヒドロフラ

ン、ジオキサン、ジエチルエーテル、メタノール、エタノール、イソプロパノール、tert-ブタノール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、メチルセルソルブ、プロピレングリコールモノメチルアセテート、酢酸エチル、乳酸エチル、シクロヘキサノン、2-ヘプタノン、メチルイソブチルケトン、ガンマーブチロラクトン、N-メチルピロリドン、水、酢酸等があげられるがこれに限定されない。また、2種類以上の溶媒を組み合わせることもできる。ヒドロシラン化合物および/または水素を反応させる際、どちらか一方を単独で反応させても良いし、両方同時に反応させても良いし、順次反応させても良く、順序は特に限定されない。

【0020】本発明のポリ(脂環式オレフィン)の重量平均分子量に制限はないが、好ましくは500~5000000であり、さらに好ましくは、1000~1000000である。本発明のポリ(脂環式オレフィン)は、低誘電率、低屈折率でかつ耐熱性に優れ、その誘電率(1kHz)は、2.5以下、屈折率は1.5以下であり、400℃30分熱処理した時の熱重量減少率が5%以下好ましくは3%以下である。またガラス転移温度(Tg)は250℃以上、好ましくは300℃以上である。

【0021】また、必要に応じて本発明のポリ(脂環式オレフィン)組成物と基板との塗れ性を向上させる目的で界面活性剤を混合しても良い。さらに、下地との接着性を向上する目的で、シランカップリング剤、チタンキレート剤、アルミキレート剤をポリ(脂環式オレフィン)組成物のワニスに加えたり、基板を前処理することもできる。

【0022】したがって本発明のポリ(脂環式オレフィン)は、特にLSIにおける層間絶縁膜として極めて好適に使用することができるほか、一般の絶縁材料としても有用である。また、光通信関係、特に光導波路のクラッド材としても有用である。

【0023】

【実施例】以下本発明をより詳細に説明するために、実施例および比較例をあげて説明するが、本発明はこれらの例によって限定されるものではない。

特性の測定方法

重量平均分子量の測定

ゲルパーミネーションクロマトグラフィー(GPC)(Model 1510(Waters社製))を用いて、ポリスチレン換算にて重量平均分子量(Mw)を測定した。

【0024】膜厚の測定

シリコンウエハーに製膜した膜に傷を付け、その傷の深さを触針計"サーフコム"1500A((株)東京精密)で測定し、その深さを膜の厚さとした。

【0025】誘電率の測定

ポリ(脂環式オレフィン)膜の1kHzにおける静電容



量を横川・ヒューレット・パッカード社製のLCRメーター4284Aを用いて測定し、下記式により誘電率( $\epsilon$ )を求めた。

$\epsilon = C \cdot d / \epsilon_0 \cdot S$  (但し、 $C$ は静電容量、 $d$ は試料膜厚、 $\epsilon_0$ は真空中の誘電率、 $S$ は上部電極面積である。)

【0026】赤外吸収スペクトル(IR)測定  
不飽和基含有脂環式イミドはKBr法で測定し、ポリ(脂環式オレフィン)はシリコンウエハー上に製膜したものをそのまま測定した。測定装置はフーリエ変換赤外分光光度計「FT-720」(堀場製作所(株)製)を用いた。

【0027】核磁気共鳴スペクトル( $^1\text{H-NMR}$ )の測定  
溶媒 $\text{CDCl}_3$ または $\text{THF}-d_8$ に溶解し、270MHzで測定した。測定装置は超伝導FTNMR「EX-270」(日本電子データム(株)製)を用いた。

【0028】ガラス転移温度( $T_g$ )の測定  
示差走査熱量計DSC-50(島津製作所(株)製)により、窒素雰囲気中、昇温速度 $20^\circ\text{C}/\text{分}$ で測定した。

【0029】熱重量減少率( $T_d$ )の測定  
熱重量測定装置TGA-50(島津製作所(株)製)を用い、窒素中、 $250^\circ\text{C}$ 1時間熱処理後、昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ で加熱して $400^\circ\text{C}$ に到達した時点をも100%とし、そのまま30分熱処理したときの重量減少率(%)を測定した。

【0030】ポリマー中の金属の残量の測定  
誘導結合プラズマ発光分析装置(ICP)(パーキンエルマー社製オプティマ4300DV)を用いて測定し、金属残量の重量分率(%)を算出した。

【0031】参考例1 exo-ナジック酸の製造  
exo-ビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボン酸無水物(exo-ナジック酸)の合成  
endo-ビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボン酸無水物(endo-ナジック酸)100g(0.61mol)を、窒素下、 $200^\circ\text{C}$ で6時間攪拌して熱異性化させた。反応物を $120^\circ\text{C}$ まで冷却し、トルエン100mlを加えた後、室温まで冷却すると淡黄色の結晶が析出した。さらに、この結晶をトルエンで再結晶することにより無色透明の針状結晶を得た。母過により、結晶を分離し、減圧下で乾燥し、目的化合物を32.83g得た。 $^1\text{H-NMR}$ およびIRから目的化合物であると同一した。

【0032】融点:  $143\sim 144^\circ\text{C}$   
赤外吸収スペクトル:  $1860, 1778\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{O}$ )

$1218, 913\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C}-\text{O}$ )

$^1\text{H-NMR}$ : ( $\text{CDCl}_3$ , ppm): 6.34 (s, 2H,  $\text{CH}=\text{CH}$ ), 3.45 (s, 2H, CH),

3.01 (s, 2H, CH), 1.56 (d-d, 2H,  $\text{CH}_2$ )。

【0033】参考例2 パラジウム錯体の製造  
塩化パラジウム(II)2g(0.011mol)を塩酸(36%)5mlに加熱しながら溶解し、冷却後エタノール150mlを加えた。この反応液を母過後、母液に2,5-ノルボルナジエン2.31g(0.025mol)を加えたところ、黄色固体が析出した。母過により固体を分離し、減圧下で乾燥し、ビスクロ[2.2.1]ヘプタジエン-パラジウムクロリド3.07gを得た。

【0034】このビスクロ[2.2.1]ヘプタジエン-パラジウムクロリド2.62g(0.0097mol)、炭酸ナトリウム0.88g(0.0083mol)にメタノール35mlを加え、窒素下、室温で2時間攪拌して反応させた。反応液を母過により分離し、減圧下で乾燥したところ、ビスクロ[2.2.1]ヘプタジエン-パラジウムクロリド二量体2.57gを淡黄色の粉末として得た。

【0035】さらに、このビスクロ[2.2.1]ヘプタジエン-パラジウムクロリド二量体をクロロベンゼンに溶解させた後、1.6等量のテトラフルオロホウ酸銀を加え、室温で15分攪拌し、目的とするパラジウム錯体の溶液を得た。この溶液を不飽和基含有脂環式イミドの重合触媒として用いた。

【0036】参考例3 ナジイミドAの製造  
N-{3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル}ビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミドの合成  
exo-ビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボン酸無水物6.85g(0.04mol)を氷酢酸34ml(20w/v)に溶解した。この溶液に3,5-ビス(トリフルオロメチル)アニリン10.19g(0.04mol)を滴下し、窒素下、 $120^\circ\text{C}$ で8時間攪拌して反応させた。反応液を冷却後、水600mlに注ぐと淡黄色の結晶が析出した。さらに、この結晶を酢酸エチルで再結晶することにより無色透明の針状結晶を得た。母過により、結晶を分離し、減圧下で乾燥し、目的化合物を11.62g得た。 $^1\text{H-NMR}$ およびIRから目的化合物であると同一した。

【0037】融点:  $128\sim 129^\circ\text{C}$   
赤外吸収スペクトル: 3116, 3074, 2962,  $2892\text{ cm}^{-1}$  (CH)  $1709\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{O}$  (イミド))

$^1\text{H-NMR}$ : ( $\text{CDCl}_3$ , ppm): 7.89 (s, 1H, Ar-H), 7.85 (s, 2H, Ar-H), 6.38 (t, 2H,  $\text{CH}=\text{CH}$ ), 3.44 (s, 2H, CH), 2.91 (s, 2H, CH), 1.57 (d-d, 2H,  $\text{CH}_2$ )。

【0038】参考例4 ナジイミドBの製造

N-(4-トリフルオロメチルフェニル)ビスクロ  
[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシ  
イミドの合成

exo-ビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-  
2,3-ジカルボン酸無水物9.26g(0.06モ  
ル)を氷酢酸46ml(20w/v)に溶解した。この  
溶液に4-トリフルオロメチルアニリン10g(0.0  
6モル)を滴下し、窒素下、120℃で8時間攪拌して  
反応させた。反応液を冷却後、水600mlに注ぐと淡  
黄色の結晶が析出した。さらに、この結晶を酢酸エチル  
で再結晶することにより無色透明の針状結晶を得た。ろ  
過により、結晶を分離し、減圧下で乾燥し、目的の化合  
物を13.12g得た。<sup>1</sup>H-NMRおよびIRから目  
的化合物であると同定した。

【0039】融点:202~204℃

赤外吸収スペクトル:3112、3081、2989、  
2888cm<sup>-1</sup>(CH)1708cm<sup>-1</sup>(C=O(イミ  
ド))

<sup>1</sup>H-NMR:(CDCl<sub>3</sub>, ppm):7.59(d-  
d, 4H, Ar-H)、6.37(t, 2H, CH=C  
H)、3.43(s, 2H, CH)、2.89(s, 2  
H, CH)、1.56(d-d, 2H, CH<sub>2</sub>)。

【0040】参考例5 ナジイミドCの製造

N-[3-トリフルオロメチル-4-{3,5-ビス  
(トリフルオロメチル)フェノキシ}]ビスクロ[2.  
2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミ  
ドの合成

exo-ビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-  
2,3-ジカルボン酸無水物5.75g(0.04モ  
ル)を氷酢酸29ml(20w/v)に溶解した。この  
溶液に3-トリフルオロメチル-4-{3,5-ビス  
(トリフルオロメチル)フェノキシ}アニリン15g  
(0.04モル)を滴下し、窒素下、120℃で8時間  
攪拌して反応させた。反応液を冷却後、水600mlに  
注ぐと淡黄色の結晶が析出した。さらに、この結晶を酢  
酸エチルで再結晶することにより無色透明の針状結晶を  
得た。ろ過により、結晶を分離し、減圧下で乾燥し、目  
的の化合物を13.61g得た。<sup>1</sup>H-NMRおよびI  
Rから目的化合物であると同定した。

【0041】融点:176~178℃

赤外吸収スペクトル:3108、3074、2993、  
2889cm<sup>-1</sup>(CH)1705cm<sup>-1</sup>(C=O(イミ  
ド))

<sup>1</sup>H-NMR:(CDCl<sub>3</sub>, ppm):7.07-7.  
73(m, 6H, Ar-H)、6.38(t, 2H, C  
H=CH)、3.44(s, 2H, CH)、2.91  
(s, 2H, CH)、1.57(d-d, 2H, C  
H<sub>2</sub>)

実施例1 ポリマーAの合成

窒素下、参考例2で得られたパラジウム錯体のクロロベ

ンゼン溶液400mlに、参考例3で得られたナジイミ  
ドA36.4g(0.097モル)を加え、室温で36  
時間反応させた。この反応液をろ過し固体をNMP、  
水、メタノールで洗浄した後、減圧下にて乾燥しポリマ  
ー1A16.1gを得た。このポリマー1A1.0gを  
テトラヒドロフラン(THF)10gに溶解し、ポリマ  
ー1A溶液とした。ジメチルフェニルシラン1gを加  
え、24時間攪拌した。析出した黒色沈澱(Pd)をろ  
過で取り除き、母液をヘキサンに投入し白色沈澱を得  
た。この沈澱をろ取し、減圧下にて乾燥し、ポリマーA  
を得た。収量は0.9gであった。重量平均分子量(M  
w)は39000であった。ポリマー中のPd濃度は  
0.1重量%以下であった。

【0042】前述のポリマーA0.7gを2-ヘプタノ  
ン2.1gに溶解した。この溶液を住友電気工業(株)  
製四弗化エチレン樹脂製フィルター(ポアサイズ0.2  
μm)を用いてろ過した。つぎに、この溶液を6×6c  
mのAl基板上およびシリコンウエハー上に回転塗布  
し、ついで、ホットプレート(大日本スクリーン(株)  
製SKW-636)を用いて、80℃で3分、前乾燥  
し、さらにオープン(光洋リンドバーク(株)製イナ  
ートオープン)を用いて、140℃で0.5時間、250  
℃で1時間乾燥することにより、透明な膜を得た。その  
後、Al基板上に形成したこのポリマー膜上にマスクを  
してAlを真空蒸着し、上部電極を形成して誘電率  
(ε)測定試料とした。その試料の誘電率を測定した結  
果、ε=2.3であり低い値であった。

【0043】また、ガラス転移温度(Tg)及び、熱重  
量減少(Td)を測定した。Tgは400℃まで検出さ  
れず、Tdは2wt%以下であった。

【0044】実施例2~5、比較例1

用いたモノマー、ヒドロシラン化合物を表1に示した通  
りにした以外は実施例1と同様に行った。結果を表1に  
示す。(略号:ジメチルフェニルシラン(DMPS)、  
1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン(TMD  
S)、トリエトキシシラン(TEOS))。

【0045】実施例6

実施例1のポリマー1A2gをTHF20gに溶解し、  
水素雰囲気下で48時間攪拌して水素とポリマー1Aを  
反応させた。析出した黒色沈澱(Pd)をろ過で取り除  
き、母液をヘキサンに投入し白色沈澱を得た。この沈澱  
をろ取し、減圧下にて乾燥し、ポリマーZを1.9g得  
た。このポリマーの評価は実施例1と同様に行った。結  
果を表1に示す。

【0046】実施例7

実施例6のポリマーZ1gをTHF10gに溶解し、D  
MPS1gを加え、24時間攪拌した。析出した黒色沈  
澱(Pd)をろ過で取り除き、母液をヘキサンに投入し  
白色沈澱を得た。この沈澱をろ取し、減圧下にて乾燥  
し、ポリマーを1.9g得た。このポリマーの評価は実

実施例1と同様に行った。結果を表1示す。

【0047】比較例2

用いたヒドロシラン化合物のかわりに $\text{NaBH}_4$ とした

以外は実施例1と同様に行った。結果を表1に示す。

【0048】

【表1】

表1

	モノマー	金属触媒処理剤	熱重量減少 (wt%)	金属残量 (%)	誘電率
実施例1	ナジイミドA	DMPS	<2	<0.1	2.3
実施例2	ナジイミドA	TMDS	<2	<0.1	2.3
実施例3	ナジイミドA	TES	<2	<0.1	2.3
実施例4	ナジイミドB	DMPS	<2	<0.1	2.5
実施例5	ナジイミドC	DMPS	<2	<0.1	2.3
実施例6	ナジイミドA	水素(ガス)	<2	<0.1	2.3
実施例7	ナジイミドA	水素(ガス)、DMPS	<2	<0.1	2.3
比較例1	ナジイミドA	なし	4	0.17	2.3
比較例2	ナジイミドA	$\text{NaBH}_4$	11	<0.1	2.3

【0049】

【発明の効果】本発明によって得られたポリ(脂環式オレフィン)は、良好な低誘電率、低屈折率、低複屈折率を維持しつつ、とりわけ耐熱性に優れており、プリント基板やLSI用の層間絶縁膜や光部品等として極めて良

好に使用することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1で合成したポリマーAの $^1\text{H-NMR}$ スペクトル

【 1 】

